

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-167622

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/96  
B01J 23/38  
B01J 23/42  
H01M 4/88  
H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 07-328599

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1995

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO  
FUKUOKA HIROKO  
SUGAWARA YASUSHI  
EDA NOBUO

### (54) ELECTRODE CATALYST AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superior discharge characteristic and a excellent life characteristic, by finding an optimum condition of pore distribution of fine carbon powder which serves as a carrier of noble metal catalyst and by using fine carbon powder containing little impurities.

SOLUTION: An electrode catalyst comprizing a noble metal high-dispersed on fine carbon powder wherein a volume occupied by pores having a diameter of 8nm or under is 500cm<sup>3</sup>/g or less is put to use. Constituted is a solid polymer type fuel cell wherein a noble metal catalyst high-dispersed on fine carbon powder containing chlorine and sulfur of 2ppm or under, in particular on fine carbon powder using acetylene as a raw material, is used to, at least, either of a positive electrode and a negative electrode.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-167622

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/96			H 0 1 M 4/96	M
B 0 1 J 23/38			B 0 1 J 23/38	M
		23/42	23/42	M
H 0 1 M 4/88			H 0 1 M 4/88	K
8/02			8/02	E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-328599

(22) 出願日 平成7年(1995)12月18日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 福岡 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 菅原 靖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

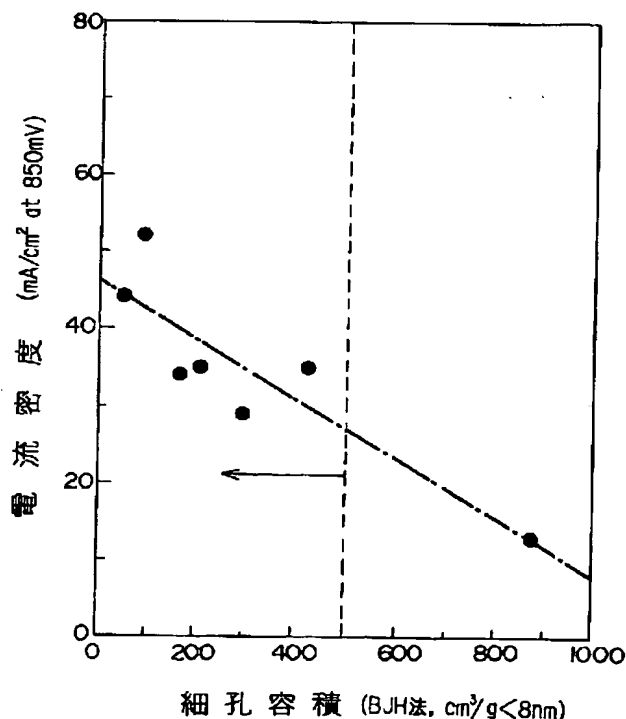
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒およびそれを用いた固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 貴金属触媒の担体となる炭素微粉末の細孔分布の最適な条件を探索し、かつ不純物の含有量が少ない炭素微粉末を用いることによって、高い放電特性を示し、しかも寿命特性の優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 直径8nm以下の細孔の占める容積が500cm<sup>3</sup>/g以下である炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる電極触媒を用いたものである。また、本発明は塩素および硫黄の含有量が2ppm以下の炭素微粉末、特にアセチレンを原料とする炭素微粉末上に高分散された貴金属触媒を正極または負極の少なくともいずれか一方に用いる固体高分子型燃料電池の構成を有している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】直径8 nm以下の細孔の占める容積が5 0 0 c m<sup>3</sup>/g以下である炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる電極触媒。

【請求項2】直径8 nm以下の細孔の占める容積が5 0 0 c m<sup>3</sup>/g以下である炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる触媒を用いた固体高分子型燃料電池。

【請求項3】塩素および硫黄の含有量が2 p p m以下の炭素微粉末を用いる請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】アセチレンを原料とする炭素微粉末を用いる請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料として純水素、



【0006】の反応が起こり、水が生成される。触媒担体である炭素微粉末粒子は上記反応の電子の伝導体であり、高分子電解質は水素イオンの伝導体となる。従って前記両者はそれぞれネットワーク状に形成され、電子と水素イオンのそれぞれの伝導がスムーズに行われる必要がある。

【0007】固体高分子型燃料電池は常温・常圧で1 A /c m<sup>2</sup>以上の高出力が得られる。この高出力を実現するには電極触媒と高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積の増加と、反応ガスを供給するガスチャネルの形成を考慮した電極設計が重要となる。また、この燃料電池は作動温度が6 0 ~ 1 5 0 ℃と低いため、電極には高活性な貴金属触媒、特に白金触媒が用いられている。

【0008】このため、この燃料電池の特性向上には、電極に用いる貴金属触媒の形態およびその分散状態が関与するところが大きく、特に炭素微粉末上に高活性な貴金属粒子を高分散な状態で担持させることが重要な技術とされる。従って貴金属触媒の担持方法や触媒担体に関して多くの研究がなされている。例えば、特開昭6 3 - 3 1 9 0 5 0 号公報では貴金属粒子を高分散の状態炭素微粉末上に担持させるために担体である炭素微粉末の三次元構造を破壊し、貴金属粒子の吸着サイトを増加させる方法が開示されている。また、特開平4 - 2 7 4 1 6 7 号公報は炭素微粉末の粒子径を4 0 nm以下とし、担持される貴金属量を規定する方法が開示されている。

【0009】さらにリン酸型燃料電池用の電極においては細孔分布に関する研究がJ. Electroanal. Chem., 195 (1985) 81に報告されており、直径0. 1 μm以下の細孔に電解液が保持され、直径0. 1 μmより大きい細孔が反応ガスの供給路になるとしている。特開平6 - 2 6 7 5 4 5 号公報ではリン酸型燃料電池の正極の触媒層において細孔直径0. 1 μm以下、および0. 1 ~ 1. 0 μmの容積が4 2 %以下、1 0 ~ 1 0 0 μmの細孔の容積が1 1 %以上である電極が有効であると開示している。

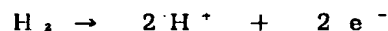
またはメタノールや化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする電極の触媒およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は電解質に固体高分子電解質であるイオン交換膜を用いており、水素を燃料とした場合、負極では触媒と高分子電解質の接触界面において以下のような反応が起こる。

## 【0003】

## 【化1】



【0004】酸素を酸化剤とした場合、正極では同様に

## 【0005】

## 【化2】

【0010】一方、固体高分子型燃料電池と同じく低温で作動し貴金属触媒を用いるメタノール燃料電池用のメタノール酸化触媒については、特開昭6 3 - 9 7 2 3 2 号公報では2 ~ 4 nmの貴金属のコロイド粒子を調製し、そのコロイド粒子を市販の5 0 ~ 3 0 0 m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ炭素微粉末上に沈着させる方法について開示し、特開平3 - 1 0 1 0 5 7 号公報では担体となる炭素微粉末の細孔分布や比表面積に関する開示がされている。また、特開平6 - 1 9 6 7 1 号公報では触媒粒子を触媒担体により高分散に分布させるという観点で炭素微粉末の細孔直径と被表面積を条件づけている。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら固体高分子型燃料電池の場合では分子レベルで嵩の大きい高分子を電解質に用いているために、上記従来の分子の小さいリン酸や硫酸のような液体電解質を用いた燃料電池とは形成される反応場は異なると考えられる。また、特開平6 - 1 9 6 7 1 号公報は固体高分子型燃料電池に関する開示であるが、高分子電解質と触媒粒子との接触界面に着目した解析は不十分である。従って上記それぞれの特許に開示された内容では固体高分子型燃料電池用の電極の設計指針とはならない。以下にさらに詳しく説明すると、高分子電解質はその分子が大きいため、従来の液体電解質が分布することが可能であった炭素微粉末の触媒担体の微細孔の内部に分布することができず、よってこの微細孔中に担持された触媒粒子と高分子電解質とは接触しない。高分子電解質は(化1)の反応式に示した水素イオンの伝導体であるのでこの高分子電解質と接触しない触媒粒子は反応に寄与しないこととなる。つまり、高分子電解質が分布できないような微細孔を持つ炭素微粉末を触媒担体に用いた場合には、高価な貴金属触媒を有効に利用することができない。

【0012】上記のような従来の開示内容では、固体高分子型燃料電池用の触媒担体となる炭素微粉末に関する

検討が十分になされておらず、炭素微粉末の種類によって貴金属粒子の分散状態が異なり、十分な放電特性が得られないという欠点を有していた。また、一般的に触媒担体として用いられているオイルファーネスブラック系の炭素微粉末には触媒被毒物質である塩素や硫黄などの不純物が含まれるために十分な寿命特性が得られないという欠点を有していた。

【0013】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、貴金属触媒の担体となる炭素微粉末の細孔分布の最適な条件を探索し、さらに不純物の含有量が少ない炭素微粉末を用いることによって、高い放電特性を示し、しかも寿命特性の優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために、本発明は高分子電解質が分布できない細孔に触媒貴金属粒子が吸着するのを制御し、反応に関与しない触媒貴金属を低減するものであり、直径8 nm以下の細孔の占める容積が $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる電極触媒を用いたものである。また、この炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる電極触媒を正極または負極の少なくともいずれか一方に用いて固体高分子型燃料電池を構成するものである。上記発明によれば、高い放電特性を有した固体高分子型燃料電池が得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、直径8 nm以下の細孔の占める容積が $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である炭素微粉末上に高分散された貴金属からなる電極触媒であり、この構

成によって、炭素微粉末の直径8 nm以下の細孔へ触媒貴金属粒子の吸着が制限される。

【0016】また、上記電極触媒を用いて固体高分子型燃料電池を構成することにより、高分子電解質が分布できない細孔に触媒貴金属粒子が吸着するのを抑制することができる。このため反応に寄与しない一次粒子内部の細孔に担持する触媒の重量比が低減でき、貴金属触媒を無駄にすることなく有効に利用できる。従って、貴金属触媒の単位重量あたりの電池の分極特性が向上できる。

【0017】また、塩素および硫黄の含有量が2 ppm以下の炭素微粉末、特にアセチレンを原料とする炭素微粉末を触媒担体として用いることにより、不純物による特性劣化を防ぎ、燃料電池の寿命特性を向上させることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】表面積の異なる炭素微粉末担体として（表1）に示すアセチレンブラックA、B、C、DおよびEとオイルファーネスブラックFおよびGの7種類の炭素微粉末を検討した。炭素微粉末担体の比表面積および細孔容積分布の測定には $\text{N}_2$ 吸着装置（カルロエルバ社製ソフトマチック1800）を用いB、E、T法およびB、J、H法により算出した。炭素微粉末に担持した白金触媒の粒子径はCO吸着装置（大倉理研製R6015）により測定した。

【0020】

【表1】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	一次粒子径 (nm)	比細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ <8nm)	白金平均粒子径 (nm)	電流密度（抵抗補正） ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ at 850mV)
A	58	40	53.8	3.7	44
B	135	23	94.1	2.9	52
C	209	18	170.3	2.5	34
D	373	12	210.7	2.0	35
E	835	12	299.2	1.6	29
F	800	30	427.0	1.2	35
G	1270	30	876.7	1.1	13

【0021】（実施例1）触媒の調製方法として、まず塩化白金酸（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ）1 gの水溶液300 mlに還元剤として亜硫酸水素ナトリウム（ $\text{NaHSO}_3$ ）10 g、コロイド凝集防止剤として過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）150 mlを添加して白金酸化物のコロイドの水溶液100 mlを加えて生成させた白金コロイドと、アセチレンブラックA、B、C、D、Eの分散液とをそれぞれ混合して白金触媒を担持させた炭素微粉末触媒A'、B'、C'、D'、E'をそれぞれ作製した。次にこれ

らの炭素微粉末触媒A'～E'を固体高分子電解質を含む溶液と有機溶媒とを混合、攪拌した固体高分子電解質のコロイド状分散液と混合してペースト状にし、導電性カーボンペーパーに塗布して電極とした。白金触媒量は両極とも電極面積当たりの白金重量で $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ とした。高分子電解質の添加量は電極面積当たり $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ とした。これらの電極とイオン交換膜とを $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $20 \sim 200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ でホットプレスして負極とイオン交換膜と正極との接合を同時に行っ

た。負極および正極は同じ種類の電極とした。これらの接合体を用いて、図1に示した固体高分子型燃料電池の単電池A c, B c, C c, D c, E cをそれぞれ作製した。図1中、1はイオン交換膜を示し、本実施例では米国デュボン社製のN a f i o n 1 1 5を用いた。2および3はそれぞれ負極および正極を示す。

【0022】(実施例2) 実施例1において、触媒担体である炭素微粉末に比表面積 $800\text{m}^2/\text{g}$ のオイルファーンエスブラックFを用いた以外は実施例1と全く同じとした。本実施例の触媒担持炭素微粉末をF'とし、この触媒を用いて電極を作製し、この電極を用いて作製した固体高分子型燃料電池の単電池をF cとする。

【0023】(比較例1) 実施例1において、触媒担体である炭素微粉末に比表面積 $1270\text{m}^2/\text{g}$ のオイルファーンエスブラックGを用いた以外は実施例1と全く同じとした。本実施例の触媒担持炭素微粉末をG'とし、この触媒を用いて電極を作製し、この電極を用いて作製した固体高分子型燃料電池の単電池をG cとする。

【0024】以上本発明の実施例および比較例の単電池A c ~ F cの負極側に $60^\circ\text{C}$ の温度で加湿した水素ガスを、正極側に $60^\circ\text{C}$ の温度で加湿した酸素ガスをそれぞれ供給して放電試験を行った。

【0025】図2に本発明の実施例および比較例に用いた炭素微粉末の細孔分布を測定した結果を示す。炭素微粉末における細孔容積の大半は直径 $8\text{nm}$ 以下の細孔によるものであった。(表1)より炭素微粉末の一次粒子径は約 $10\sim 40\text{nm}$ であるので、細孔のほとんどは一次粒子表面に存在すると考えられる。また、比表面積の大きい炭素微粉末ほど $8\text{nm}$ 以下の比細孔容積が大きい傾向があることから、炭素微粉末の表面積の大半は $8\text{nm}$ 以下の細孔によるものと考えられる。また、炭素微粉末に担持された白金触媒の平均粒子径は $3.7\text{nm}$ 以下であり、比表面積の大きい炭素微粉末に担持された白金触媒ほど平均粒子径は小さくなっていた。電極単位面積当たりの白金触媒の担持重量は一定であるので、これら $8\text{nm}$ 以下の微細孔が多く存在する炭素微粉末ほど細孔の内部に担持される白金触媒粒子の重量比が増加すると考えられる。一方、J. Electrochem. Soc., 142(1995)4143に報告されている結果では、高分子電解質は電極の $40\sim 1000\text{nm}$ の細孔に分布するとしている。従って、上記炭素微粉末の $8\text{nm}$ 以下の細孔の内部には高分子電解質は当然に存在せず、細孔内部の白金触媒は反応に寄与できないことが推察できる。

【0026】確認のため図3に、各種炭素微粉末を用いた電極の $8\text{nm}$ 以下の細孔容積と抵抗補正した電池電圧が $850\text{mV}$ における電流密度との関係を示した。抵抗補正した電池電圧が $850\text{mV}$ における電流密度の大小は、電極が反応律速状態での電流密度の大きさ、つまり電極の真の反応面積の大小とほぼ比例している。この結果より、炭素微粉末の $8\text{nm}$ 以下の細孔容積の増加に伴

って電流密度が低下しており、反応面積が減少する傾向が得られた。本発明の実施例のアセチレンブラックA, B, C, D, EおよびオイルファーンエスブラックFを用いた電池A c, B c, C c, D c, E c, F cは、(表1)に示したように $850\text{mV}$ における電流密度が $29\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上であり、比較例の電池G cの電流密度 $13\text{mA}/\text{cm}^2$ と比較して2倍以上の値であった。これは、本実施例の電極触媒は2倍以上の反応面積であることを示し、明確に高い特性であった。また、この本発明の実施例の電池では直径 $8\text{nm}$ 以下の細孔の占める容積が $500\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であった。このことから、 $8\text{nm}$ 以下の細孔の占める容積が $500\text{cm}^3/\text{g}$ である炭素微粉末を用いることにより反応面積の大きな電極触媒を得ることが可能となった。

【0027】図4に本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の単電池の放電特性を示す。単電池電圧 $600\text{mV}$ における電流密度を比較すると、比較例の単電池G cは電圧 $600\text{mV}$ では $120\text{mA}/\text{cm}^2$ であるのに対し、本実施例の単電池A c ~ F cでは $420\sim 620\text{mA}$ であった。すなわち、電池電圧 $600\text{mV}$ において本実施例の単電池A c ~ F cは比較例の単電池G cと比較して約 $300\sim 500\text{mA}/\text{cm}^2$ も高性能であることがわかる。

【0028】以上のことより、本発明の炭素微粉末を用いることにより、電極触媒の反応面積が増加し、高性能の電池となることが確認できた。

【0029】本実施例および比較例の炭素微粉末A, FおよびGの不純物、特に触媒の電気化学的な特性に対して被毒作用を示す塩素と硫黄の濃度の分析結果を(表2)に示す。

【0030】

【表2】

	塩素 (ppm)	硫黄 (ppm)
A	2以下	2以下
F	21	500
G	13	200

【0031】本発明の実施例1のアセチレンブラック系の炭素微粉末Aには塩素と硫黄はそれぞれ $2\text{ppm}$ 以下の極微量含まれているのみであった。一方、実施例2と比較例1のオイルファーンエスブラックには塩素はそれぞれ $21\text{ppm}$ 、 $13\text{ppm}$ 、硫黄はそれぞれ $500\text{ppm}$ 、 $200\text{ppm}$ 含まれていた。アセチレンブラックが純粋なアセチレンガスを原料とするのに対してオイルファーンエスブラックはクレオソート油やエチレンボトム油などの種々の不純物を含むオイルを原料とするため塩素および硫黄の含有量が大きかったと考えられる。

【0032】本発明および比較例の触媒担持炭素微粉末

を80℃の硫酸(1.5M)中に浸漬し、耐久性を検討したところ、オイルファーネスブラック系の炭素微粉末はアセチレンブラック系の炭素微粉末に比べて腐食し硫酸中に溶出する度合いが大きかった。また、オイルファーネスブラック系の炭素微粉末を担体とした電池を100時間作動したところ初期に対し電池電圧が100mV以上低下した。一方、アセチレンブラック系の炭素微粉末を担体とした電池では全ての電池において電池電圧の低下がほとんど見られなかった。オイルファーネスブラック系の炭素微粉末を担体とした触媒担持炭素微粉末は触媒被毒物質である塩素や硫黄を含有するため貴金属触媒の被毒が起り、電池電圧の低下が起こったと考えられる。一方、アセチレンブラック系の炭素微粉末を担体とした触媒担持炭素微粉末は触媒被毒物質である塩素や硫黄が2ppm以下の極少量しか含有しないために貴金属触媒の被毒が小さく、電池電圧の低下が見られなかったと考えられる。従って、電池の寿命特性を考慮すると、固体高分子型燃料電池には2ppm以下のより不純物の少ない炭素微粉末、特にアセチレンブラック系の炭素微粉末を触媒担体として用いた貴金属触媒が有効であると考えられる。

【0033】本発明では、貴金属触媒として塩化白金酸を用いたが、他の貴金属塩を用いても、酸化還元されやすい材料については同様の効果が期待できる。

【0034】また本実施例では、固体高分子型燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガスやナフサ、プロパンなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、また、酸化剤として空気を用いた燃料電池、さらにはメタノールなどの液体燃料を直接反応させる燃料電池の電極触媒として適用することも可能である。

【0035】なお、本発明の電極触媒の実施例として固体高分子型燃料電池への応用を示したが、電極内部の触媒と高分子電解質の触媒面積を増加させることにより特性を向上させた本発明の電極触媒は、上記の固体高分子型燃料電池の用途に限定されることなく他の用途、例えば、水電解装置、水素発生装置、酵素発生装置、脱酸素装置あるいはオゾン発生装置などにも応用できる。

#### 【0036】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、炭素微粉末における反応に寄与しない一次粒子内部の細孔に担持する触媒の重量比率を低減することができ、高価な貴金属触媒を有効に利用した高性能な電極触媒とそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することができる。さらに、より不純物の少ない炭素微粉末、特にアセチレン系の炭素微粉末を触媒担体に用いることにより、不純物による特性劣化を防ぐことができる。よって、優れた放電特性を持ち、寿命特性の優れた固体高分子型燃料電池を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池の単電池の断面図

【図2】本発明の実施例および比較例に用いた炭素微粉末の細孔分布を示した図

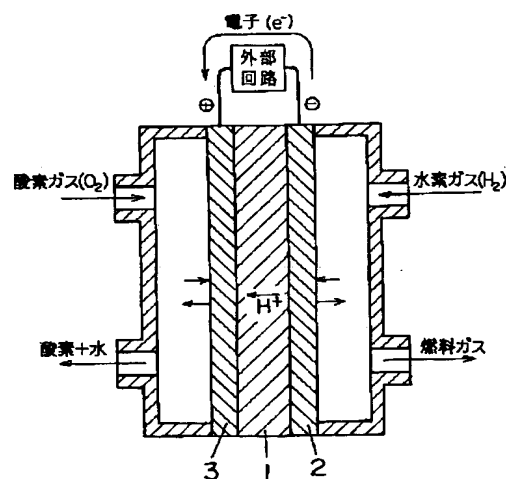
【図3】本発明の実施例および比較例の電池の電極の細孔容積と電流密度の関係を示した図

【図4】本発明の実施例および比較例の電池の特性を示した図

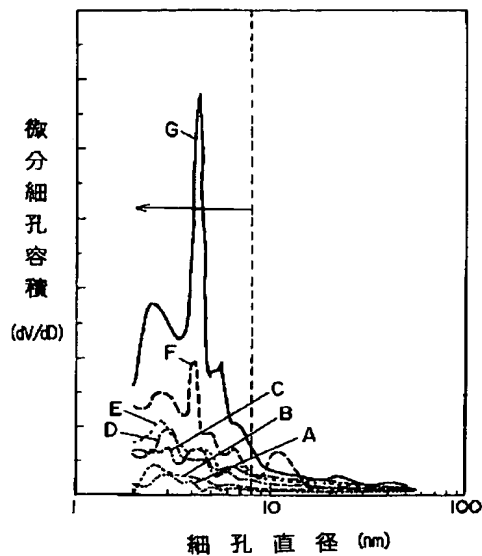
#### 【符号の説明】

- 1 イオン交換膜
- 2 負極
- 3 正極

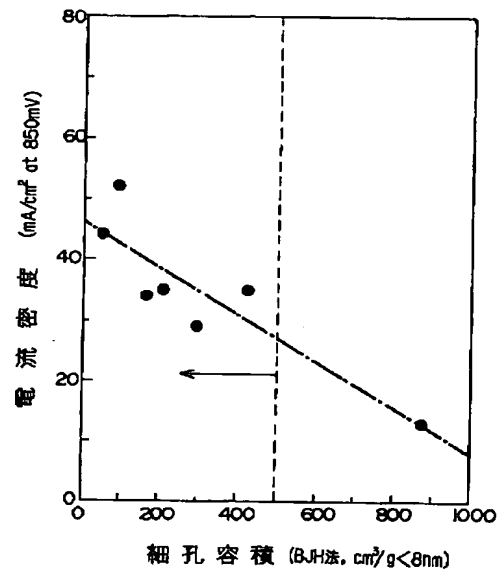
【図1】



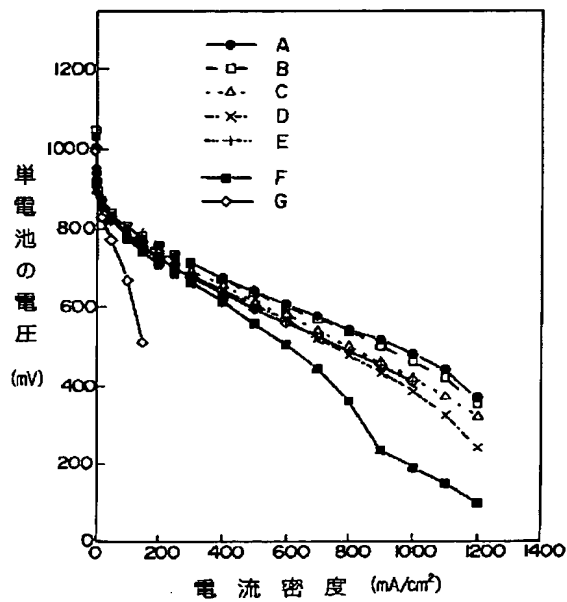
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H01M 8/10

識別記号 庁内整理番号

F I  
H01M 8/10

技術表示箇所

(72) 発明者 江田 信夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内